

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-079671

(43)Date of publication of application : 04.04.1991

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08L 71/02
C09J201/00
G02B 1/04
H01L 21/304

(21)Application number : 02-069569

(71)Applicant : SUETSUGU MASAO

(22)Date of filing : 22.03.1990

(72)Inventor : SUETSUGU MASAO

(30)Priority

Priority number : 01107540

Priority date : 28.04.1989

Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition capable of reversibly changing its state between a fluid and a solid according to slight heating or cooling and suitable as a fixing agent for contact lens, etc., by compounding a polyethylene glycol compound with a water-soluble thermoplastic hydrocarbon compound.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 40-70 pts.wt. of a polyethylene glycol compound with (B) 60-30 pts.wt. of a water-soluble polymer compound compatible with the component A, containing a monomer unit having tertiary nitrogen atom and a vinyl group or (meth) acryloyl group in the molecular structure and having a pyrrolidone group on the side chain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-79671

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 101/00
 71/02
 C 09 J 201/00
 G 02 B 1/04
 H 01 L 21/304

識別記号

LTA
 LQC
 JAQ
 3 2 1 H

庁内整理番号

8016-4J
 6917-4J
 6770-4J
 7102-2H
 8831-5F

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全15頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-69569

⑰ 出 願 平2(1990)3月22日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)4月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-107540

㉑ 発 明 者 末 次 雅 夫 東京都杉並区本天沼3-19-17

㉒ 出 願 人 末 次 雅 夫 東京都杉並区本天沼3-19-17

㉓ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリエチレングリコール系化合物と、該化合物と相溶性を有する水溶性熱可塑性高分子化合物とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

(2) 上記熱可塑性高分子化合物が分子構造中に3級窒素原子及びビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有する単量体単位を含有するポリマーである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

(3) 上記熱可塑性高分子化合物が側鎖にピロリドン基を有するポリマーである請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4) ポリエチレングリコール系化合物がポリエチレングリコールである請求項1～3の何れか1つに記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) 請求項1～4のいずれか1つに記載の熱可塑性樹脂組成物を含有するホットメルト型接着剤。

(6) ポリエチレングリコール系化合物を溶媒とし

て、該化合物と相溶性を有する水溶性熱可塑性高分子化合物の構成成分となる単量体を重合せしめる熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(7) 請求項1～4のいずれか1つに記載の熱可塑性樹脂組成物を硬化剤として使用するコンタクトレンズの製作方法。

(8) 請求項1～4のいずれか1つに記載の熱可塑性樹脂組成物を硬化剤として使用する半導体ウエハの製作方法。

(9) 上記熱可塑性樹脂組成物を使用して半導体ウエハを硬化するに際し誘電加熱を行なう請求項8に記載の製作方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、比較的低温で軟化する水溶性の熱可塑性樹脂組成物に関する。

この熱可塑性樹脂組成物は、用途・目的に応じて水に溶かすことのある製品の原料として有効に利用でき、例えば、コンタクトレンズ等のプラスチック製品、半導体ウエハ等の板状製品、レンズ、

プリズム等の無機ガラス製品、磁性材料製品、宝石、貴金属及び装身具類等の被加工物の切断、切削或いは研磨等の加工工程における被加工物と治具との間の仮接着禁止用接着剤として使用できる。その他、齒科技工用材料、モデルの仮組立て用接着剤、ギブス材料、貼付ラベル用接着剤、注型材料、物品の表面のスリキズ防止用一時保護膜、マスキング材として使用することもできる。

(従来の技術)

コンタクトレンズの切削研磨工程や半導体ウエハの研磨(ラッピング、ポリッシング)加工工程では、コンタクトレンズや半導体ウエハの原材料を治具に一時的に緊止する必要があり、緊止用接着剤としてはホットメルト型接着剤が使用される場合が多い。

一般に、このようなホットメルト型接着剤としては、ワックスと云われているロジン、変成ロジンエステル、蜜蝋、パラフィン等の混合物や各種の熱可塑性樹脂組成物が用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどが大量に使用されるようになったが、最近オゾン層破壊の環境問題からその使用が規制されるようになった。また、有機溶剤、無機薬品混合物は共に被加工物の性質に応じて被加工物の品質に影響を与えないものを選択する必要がある、万能のものではない。

一方、水溶性熱可塑性高分子化合物としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が知られている。

しかし、これらの化合物はホットメルト型接着剤として利用できる熱流動性に乏しく、また、実際に、水溶性であってホットメルト型接着剤として有用な作業性を示す水溶性樹脂組成物は知られていない。

本発明は、かかる問題点を解決する熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上述の目的のもとに鋭意研究した

しかし、これら従来のホットメルト型接着剤の多くは軟化温度が高かったり軟化温度以上でも容易に流動化しないため、塗付時の作業性に劣る。一方、接着剤の着脱可能な融解温度を低くすると、ややもすれば接着剤の原材料と治具との把持力が弱くなり、加工工程中に接着剤がクリープを起こし、コンタクトレンズの加工ではその加工寸法精度を低下させる原因となる。

さらには、これら従来の接着剤は非水溶性であるので上記の加工後に被加工物から緊止用接着剤を除去するに際し、有機溶剤或いは特定の組合せの無機薬品混合物を使用することが必要とされている。("最新高分子材料技術総覧"、テック出版(以下「文献1」という)第269~270頁、及び、"シリコン結晶とドーピング"、丸善(以下「文献2」という)第25~26頁参照)。

しかし、このような有機溶剤の中には中毒、火災、爆発などの災害を惹き起こす危険性のあるものが多く、安全衛生上好ましくない。

このような危険性を避けるためにフロン系溶剤、

結果、ポリエチレングリコール系化合物と、該化合物と相溶性を有する水溶性熱可塑性高分子化合物とを含有する熱可塑性樹脂組成物によって所望の作業性を備えた水溶性の熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

今までに、易水溶性であって、常温に近い比較的低温の温度領域での加熱によって熱流動化し、ホットメルト型接着剤として使えるような樹脂組成物は知られていなかった。

一般に、熱可塑性樹脂組成物はその温度上昇に伴って徐々に軟化し熱流動するので、その温度変化に対する剛性率の変化率は小さいものである。これに対し、本発明の樹脂組成物はその中に配合されているポリエチレングリコール系化合物の種類と濃度に応じた特定の狭い温度領域で大きな剛性率の変化を示し、僅かな加熱又は冷却によって可逆的に熱流動化又は固形化する点に特徴を有する。

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その軟化流動温度(被着物同志を手圧で容易に着脱

することが可能な温度)付近での僅かな温度の上昇又は下降に伴い通常の概念での固体から粘性流動体へ、また粘性流動体から固体へと可逆的に状態変化する。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、易水溶性であり、例えば、厚さ1mm以内のフィルム状として水中に放置するだけで容易に溶解分散し、またアルコール可溶性である点にも特徴を有する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を前記のような被加工物の切削、研磨、切断の加工用のホットメルト型接着剤等として使用する場合に、この組成物中のポリエチレングリコール系化合物の割合が多いほど、この組成物の上述のような特性は顕著となり、被加工物を治具に対して着脱する時の作業性は良くなるが、一方で被加工物と治具との接着力が弱くなる。したがって、本発明の組成物におけるポリエチレングリコール系化合物と水溶性熱可塑性高分子化合物との配合割合は、実際の用途に応じて作業性及び接着力のバランスを考慮して適宜選択するのが良い。また、その時に使用する

ポリエチレングリコール系化合物の凝固点も被加工物の加工時の温度上昇度とその耐熱性に応じ適宜選択するのが良い。

例えば、コンタクトレンズ素材の加工においては、その研磨用治具との着脱が60℃以下で容易に行なわれることが望ましく、これよりも高い温度ではコンタクトレンズに光学的透視歪が発生しやすい。このような観点から、60℃以下で被加工物と治具との着脱を行なう必要があるコンタクトレンズのような耐熱性の低い材料の加工用には、組成物中のポリエチレングリコール系化合物と水溶性熱可塑性高分子化合物との割合を、前者40～70重量部、後者60～30重量部とするのが好ましい。

また、本発明の組成物は易水溶性であり、加工されたコンタクトレンズ及び治具からの脱離も水で洗うことにより容易に行なうことができる。従来の接着剤の場合、切削研磨後にレンズ表面に残留している接着剤を除去するために溶剤や膨張剤等の除去剤を使用する必要があった。その時、強

力な除去剤を使用すればコンタクトレンズに光学的透視歪を発生させる可能性があった。一方、光学的透視歪を発生させない程度の除去剤(例えば灯油等)を使用した場合指先でこすりながら接着剤を除去する必要が生じ、コンタクトレンズ表面に爪などで擦傷を付けてしまうこともあった。そして、擦傷の発生を防ぎつつ手作業でコンタクトレンズの表面仕上げを行なおうとすれば、時間と人手がそれだけかかっていた。その結果、現状ではコンタクトレンズの切削研磨法による製作工程での不良品の発生率は数10パーセントにも及ぶ場合があり、このようにコンタクトレンズの製品不良率が大きいと、製作コストがかさむのみならず、生産計画の策定が不安定となり製造メーカーの営業活動にも支障をもたらす可能性もあった。しかし、本発明の組成物はその易水溶性ゆえにかかる問題を解決することができる。

なお、60℃以上の温度に対しても耐熱性のある被加工物の加工用では、前記ポリエチレングリコール系化合物の割合を40重量部以下としても、

実用上の着脱作業性を充足させることができる。この場合、先にも述べたように、本発明の組成物の軟化流動温度付近での温度上昇に対する剛性率の変化率はやや小さくなるが、耐熱性のある被加工物を対象とする限りでは実用上の目的は十分達成でき、しかも本発明の組成物の易水溶性を損うものでもない。

水溶性熱可塑性高分子化合物

ポリエチレングリコール系化合物と相溶性を有する水溶性熱可塑性高分子化合物としては、分子中に3級窒素原子及びビニル基又は(メタ)アクリロイル基を単量体単位として含有する高分子化合物が好適である。

このような単量体単位としては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロキシアルキル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のラクタム構造を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマー、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド等のN、N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドの他、N、

N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩等のN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド及びその塩等のアクリルアミドから誘導されるモノマー、及び、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリル酸エステル及びその塩等の第3アミノ基又は第4アンモニウム基を有するモノマーが挙げられる。そのうち、N-ビニル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロキシアシル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のラクタム構造を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマー、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド等のN、N-ジアルキルアクリルアミドを単量体単位として含有する高分子化合物がポリエチ

レングリコールとの相溶性に優れているので好ましい。中でも、N-ビニル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロキシアシル-2-ピロリドン等のピロリドン基を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマーを単量体単位として含有する側鎖にピロリドン基を有する高分子化合物を使用することが好ましい。

本発明で使用する水溶性熱可塑性高分子化合物はこれらのモノマーの1種又は2種以上を通常の重合方法で重合させることによって得ることができ、さらに、これらのモノマーと他の共重合可能なモノマーとの共重合体であってもよい。このような他の共重合可能なモノマーとしては、酢酸ビニル、エチルアクリレート等が好ましい。

また、本発明の組成物の水溶性の観点から、上記単量体単位は該水溶性熱可塑性高分子化合物の30重量%以上、好ましくは40重量%~100重量%を構成していることが望ましい。

本発明で使用する水溶性熱可塑性高分子化合物の分子量は特に限定されない。しかし、一般に、

該水溶性高分子化合物の平均分子量が大きいほど本発明の組成物の破壊強度が大きくなる一方で、溶融時の粘度が高くなり接著作業性が悪くなる。これに反し、その平均分子量が小さくなるほど本発明組成物の溶融時の接著作業性が良好となるが破壊強度は低下する。したがって、該水溶性高分子化合物の平均分子量の範囲は実用的に自ずと限界があり、数平均分子量として好ましくは800~650,000、さらに好ましくは1,000~60,000のものを用途に応じて使い分けることが望ましい。

ビニルピロリドンのホモポリマーは、例えば、大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人社発行、第141頁及び中村亦夫監修「水溶性高分子」化学工業社発行、第294頁に示される方法によって製造することができる。また、ビニルピロリドンのホモポリマーは、BASF社よりLuviskolという商品名で販売されている。

ビニルピロリドンのコポリマーは、米国特許第2,667,473号、同第2,958,614号、英国特許第805,386号各明細書に記載の方法によって用途に応じ

て各種のものを適宜製造することができる。

ビニルピロリドンとこれと共重合可能なその他の化合物とのコポリマーも、高分子合成技術の通常の知識を有するものであれば、上記文献等を参照して容易に製造できることは言うまでもない。なお、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーは、BASF社よりLuviskolという商品名で販売されており、各種の共重合比率のものを入手することができる。

尚、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、水溶性熱可塑性高分子化合物として、上記各種のホモポリマー又はコポリマーを単独又は2種以上混合して使用することができる。

ポリエチレングリコール系化合物

本発明で使用するポリエチレングリコール系化合物としては、各種分子量のポリエチレングリコールの他、低分子量のジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル類、エチレングリコールモノブチルエーテル類を挙げることができるが、軟化流動特

性と接着力のバランスの点からポリエチレングリコールが好ましい。

ポリエチレングリコールは高分子量のものほど組成物の熱流動性が低くなるので分子量が20000以下、好ましくは10000以下のものを使用することが望ましく、例えば、日本曹達㈱より販売されている日曹ポリエチレングリコール#200（凝固点-50℃）、#300（凝固点-13℃）、#400（凝固点-6℃）、#600（凝固点20.3℃）、#1000（凝固点36~40℃）、#1500（凝固点38~41℃）、#1540（凝固点43~47℃）、#2000（凝固点47~53℃）、#4000（凝固点53~56℃）、#6000（凝固点56~61℃）等の種々の製品や、ライオン㈱から販売されている類似の製品等から用途及びそれに要求される特性に応じて1種または2種以上のものを適宜選択して使用することができる。

ポリエチレングリコールを使用した場合、本発明の組成物はその狭い特定の温度域で温度上昇又は下降に伴い、通常概念での固体から粘性液体へ、又は粘性液体から固体へと画然とした可逆的

な状態変化を顕著に示す。したがって、かかる顕著な凝固・軟化特性の要求されるホットメルト接着剤等の用途にはポリエチレングリコールを使用することが好都合である。

また、使用するポリエチレングリコールの分子量にしたがって本発明の組成物の軟化流動温度が定まるので、使用するポリエチレングリコールの種類を適宜選択することで特定の用途に応じた軟化流動温度を備えた樹脂組成物を設計することができる。特に、ホットメルト接着剤等の用途には、凝固点が約15℃以上、好ましくは約20℃以上のポリエチレングリコールから適宜選択して使用することが望ましい。

配合割合

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ポリエチレングリコール系化合物の濃度が高いほど温度変化に対する剛性率の変化率が大きくなり、しかも凝固点からの僅かな温度上昇によってそれだけ容易に流動するようになる。これを利用して、本発明の組成物中、ポリエチレングリコール系化

合物の配合比率は各種用途目的に応じて自由に設計することができる。

たとえば、ホットメルト接着剤等の用途では、ポリエチレングリコール系化合物の濃度が大きいほど被加工物と治具等の着脱の作業性が良好になるが、その一方でそれらの接着力及び把持力が低下する傾向を示す。したがって、接着剤等の作業性の要求される用途においては、ポリエチレングリコール系化合物と水溶性熱可塑性高分子化合物との配合比率は、接着作業性と接着力とのバランス上、前者が70~40重量部、後者が30~60重量部であることが好ましい。

一方、耐熱性があり加工時の温度上昇が60℃を超える被加工物の接着に使用するホットメルト型接着剤を構成する場合には、ポリエチレングリコール系化合物の配合割合を40重量部以下（水溶性高分子化合物60重量部以上）とすることもできる。なお、この場合、上述のように本発明組成物の軟化流動温度付近での温度上昇に対する剛性率の変化率はやや小さくなるが、耐熱性のある被加

工物を対象とする限りはホットメルト型接着剤として十分使用でき、本発明組成物の易水溶性を損うものでもなく、実用上の目的は十分達成できる。

尚、上記2つの成分からなる本発明の熱可塑性樹脂組成物に対し、必要に応じ顔料等の着色剤、充填剤、強化材及びその他の添加剤を適宜配合することができる。

製造方法

本発明の熱可塑性樹脂組成物は各種の手段を用いてポリエチレングリコール系化合物と水溶性熱可塑性高分子化合物とを必要とされる混合比率で均一となるように溶解及び／又は混合することにより製造することができる。

具体的には、例えば、予め製造された水溶性熱可塑性高分子化合物とポリエチレングリコール系化合物とを必要に応じ加熱して、溶解及び混合することによって製造することもでき（以下、「溶解法」という）、また、ポリエチレングリコール系化合物を溶媒として熱可塑性高分子化合物の構成成分となる単量体を溶液重合することによって

製造することもできる(以下、「重合法」という)。特に、重合法は、その重合反応の終了時点で本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができるので、溶解法のように熱可塑性高分子化合物の共重合体の精製工程を必要とせず、省力化を達成できるので好ましい。

尚、上記重合法において、溶液重合法に関する生成重合体の分子量の調節、生成共重合体の組成分布の調節等の当業者に明らかな技術的手法は自由に活用できることは言うまでもない。

使用方法

本発明の樹脂組成物を接着剤として使用するに当たっては、その組成物に希釈溶媒を加えることなくそのまま固体状態或いは溶解状態で治具或いは被加工物に塗布し両者を所定の温度で接着(圧着)する方法と、その組成物に水或いはアルコール等の溶媒を加え溶液状としたものを治具或いは被加工物に塗布し次いでその溶媒を揮発除去した後に両者を所定の温度で接着(圧着)する方法の何れかを目的に応じて用いることができる。その際、

小さな被加工物に対してはヘヤードライヤー等を用いた温風加熱によって本発明の組成物を所定の温度に簡単に加熱することができる。

特に、本発明のポリエチレングリコールを含有する組成物は誘電加熱され易い材料であり、被接着物が同様に誘電加熱され易い物体である場合には誘電的に加熱することにより該組成物を加熱溶解することができ、熱エネルギーを節減することができる。

たとえば、半導体ウエハの研磨加工においては、特公平1-40072号公報に記載されているように、ウエハをセラミック等の熱容量の大きいプレート(研磨台(治具))にワックスを用いて貼り合わせ緊止するに際しプレートを120~160℃に加熱している。

本発明では、前記組成物をウエハに塗布、乾燥し、誘電加熱によりプレートに圧着することで両者を接着することができる。誘電加熱の方法としては、東京電氣大学出版局発行の“高周波の工業への応用”(以下、「文献3」という)、第156

~157頁に記載されている高周波誘電加熱及びマイクロ波誘電加熱の何れの方法も使用できる。これにより、プレートの加熱に要する熱エネルギーを節減するとともに圧着後にプレートを冷却するに要する時間も短縮され、加熱、圧着、冷却に要する設備を簡略化でき、作業場のスペースも縮小される。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、この実施例によって何等限定されるものではない。

実施例1~8

第1表に示すポリエチレングリコールとビニルピロリドンのホモポリマーまたはコポリマーとを同表に示す配合比率で均一になるように溶解混合して生成物を得た。

これらの生成物の水溶性は、いずれも良好であった。

さらに、この組成物を接着剤A~Hとし、着脱温度を測定すると共に、以下の接着力試験に供し

た。

接着力試験(1)

直径12mm、厚さ5mmの各種コンタクトレンズ素材1(一般に、「ボタン」と呼ばれる(上記文献1、第270頁参照))を板材2(鉄板:材質SPCC)に対し、上記接着剤A~Hを用いて第1図に示すようにして貼付し、これを試験片とした。

同様の板材にボタンを収容できる大きさの穴を開けた開口鉄板3を第2図に示すように上記試験片に被せ、同図に示す方向に荷重をかけることによって、圧縮剪断破壊応力を測定した。

測定時の雰囲気温度は、25℃、35℃及び45℃とした。

その結果を、第1表に示す。

実施例9

18mmφのガラス製試験管中に日本曹達(株)製日曹ポリエチレングリコール#1000を9gr、GAF社製N-ビニル-2-ピロリドンを8gr、電氣化学工業(株)製酢酸ビニルを2gr、日本ヒドラジン工業(株)製アゾビスイソブチロニトリルを0.04gr封入

し、次いでこれを水浴中で60℃4時間、70℃2時間、90℃2時間、さらに空気浴中で110℃2時間、合計10時間の間加熱して重合反応を終了した後、室温にて放冷した。

尚、この重合反応の初期において、融解したポリエチレングリコールと他の材料とが均一になるよう十分に試験管を振盪した。

得られた生成物は、良好な水溶性を示した。

この生成物を接着剤Jとし、着脱温度を測定すると共に、実施例1と同様にして接着力を測定した。

その結果を第2表に示す。

実施例10

日曹ポリエチレングリコール#1000、9grの代りに同#1000を4gr及び同#1540を6gr使用し、かつ、ビニルピロリドン5gr、酢酸ビニル5grとした以外、実施例9と同様にして行った。

得られた生成物は、良好な水溶性を示した。

この生成物を接着剤Kとし、着脱温度を測定すると共に、実施例1と同様にして接着力を測定した。

この生成物を接着剤Mとし着脱温度を測定するとともに実施例1と同様にして接着力を測定した。

その結果を第2表に示す。

実施例13

日曹ポリエチレングリコール#1000、9grの代りに同#1540を9gr、N-ビニル-2-ピロリドンの代りに側鎖人型ジメチルアクリルアミド3grとし、アゾビスイソブチロニトリルの量を0.02grとした以外は、実施例9と同様にして行った。

得られた生成物は良好な水溶性を示した。

この生成物を接着剤Nとし着脱温度を測定するとともに実施例1と同様にして接着力を測定した。

その結果を第2表に示す。

実施例14

接着剤Aを使用し、板材2を無機ガラス板に代えた以外実施例1と同様にしてポリメチルメタクリレート(PMMA)製ボタンの接着力試験(1)に供したところ、25℃において26kgの接着力が得られた。

また、同様にして、真鍮板との接着力を測定し

た。

その結果を第2表に示す。

実施例11

日曹ポリエチレングリコール#1000、9grの代りに同#1540を12gr使用し、かつ、ビニルピロリドン3gr、酢酸ビニル7grとした以外、実施例9と同様にして行った。

得られた生成物は、良好な水溶性を示した。

この生成物を接着剤Lとし、着脱温度を測定すると共に、実施例1と同様にして接着力を測定した。

その結果を第2表に示す。

実施例12

日曹ポリエチレングリコール#1000、9grの代りに同#1540を10gr、N-ビニル-2-ピロリドンと酢酸ビニルの代りにBASF社製N-ビニルカプロラクタム5grとし、アゾビスイソブチロニトリルの量を0.02grとした以外は、実施例9と同様にして行った。

得られた生成物は良好な水溶性を示した。

たところ、ほぼ鉄板と同様の結果が得られた。

また、同様にして、上記数種の接着剤について数種のプラスチック板に対する接着力を測定したところ下記のような結果となった。

板材	接着剤	接着力
ポリメチルメタクリレート	接着剤A	25kg
塩化ビニル	接着剤L	10kg
ポリスチレン	接着剤J	11kg
ABS樹脂	接着剤A	12kg

比較例1

City Crown社より市販され一般に使用されているコンタクトレンズ用接着剤で在来ロジンワックス系のものよりも接着力が大であるとカタログに記載されているものについて、実施例1と同様にして接着力を測定したところ、25℃では4kg、35℃では8kgであった。

また、この接着剤の溶解時の粘性は本発明品よりも高く、したがって作業性に劣り、また、着脱

可能温度は45～50℃であった。尚、この接着剤は非水溶性であった。

(以て)

第1表

実施例	接着剤	原料配合 (重量部)						着脱 温度 ℃	接着力(kg) (鉄板)							
									※ タン=PMMA			※ タン=LD40		※ タン=LDF50		
		VA64	E30	#1000	#1540	#2000	#4000		25℃	35℃	45℃	25℃	35℃	25℃	35℃	
1	A	18	—	15	—	—	—	43	16	15	—	14	15	16	15	
2	B	10	—	—	10	—	—	50	12	15	ナリ-フ'	13	13	12	14	
3	C	10	—	—	15	—	—	50	11	13	ナリ-フ'	11	14	10	15	
4	D	10	—	2	8	—	—	50	14	15	ナリ-フ'	13	14	14	14	
5	E	10	—	—	—	10	—	55	10	15	ナリ-フ'	—	—	—	—	
6	F	10	—	4	—	7	—	55	12	14	ナリ-フ'	—	—	—	—	
7	G	10	—	4	—	—	8	58	12	16	15	—	—	—	—	
8	H	—	10	15	—	—	—	46	10	13	—	10	11	10	12	

注) VA64 : BASF社製LuviskolVA64(ビニルピロリドン/酢酸ビニル=60/40の粉末状製品)

K30 : BASF社製LuviskolK30(ビニルピロリドンホモポリマー、粉末状製品)

#1000, 1540, 2000, 4000 : 日産ポリエチレングリコール#1000, 1540, 2000, 4000(日本曹達御製)

*タン=PMMA : ポリメチルメタクリレート製ボタン

*タン=LD40 : Lambda Optical社製LD40(ポリメチルメタクリレート/シリコーン共重合体製ボタン)

*タン=LDP50 : Lambda Optical社製LDP50(フルオロカーボン/シリコーン/アクリレート製ボタン)

尚、着脱温度は、接着力試験片の板材とボタン(第1図参照)との着脱を手圧で容易に行なえる温度を測定した。

第2表

実施例	接着剤	原料配合 (重量部)							着脱 温度 ℃	接着力(kg) (鉄板)							
		V P	VCL	DMAA	VAc	#1000	#1540	AIBN		# タフ=PMMA			# タフ=LD40		# タフ=LDF50		
										25℃	35℃	45℃	25℃	35℃	25℃	35℃	
9	J	8	-	-	2	9	-	0.04	43	13	14	-	14	13	14	14	
10	K	5	-	-	5	4	6	0.04	50	14	15	ｸﾘｰﾌ	13	15	15	14	
11	L	3	-	-	7	-	12	0.04	48	15	14	ｸﾘｰﾌ	13	14	12	15	
12	M	-	5	-	-	-	10	0.02	48	12	13	ｸﾘｰﾌ	13	13	14	12	
13	N	-	-	3	2	-	9	0.02	48	14	14	ｸﾘｰﾌ	13	14	13	12	

註) VP: ビニルピロリドン

VAc: 酢酸ビニル

VCL: N-ビニルカプロラクタム

DMAA: ジメチルアクリルアミド

#1000, 1540: 日曹ポリエチレングリコール#1000, 1540 (日本曹達御製)

AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

#'タフ=PMMA: ポリメチルメタクリレート製ボタン

#'タフ=LD40: Lambda Optical社製LD40 (ポリメチルメタクリレート/シリコン共重合体製ボタン)

#'タフ=LDF50: Lambda Optical社製LDF50 (フルオロカーボン/シリコン/アクリレート製ボタン)

尚、着脱温度は、接着力試験片の板材とボタン (第1図参照) との着脱を手圧で容易に行える接着剤の温度を測定した。

以下、本発明の組成物を半導体ウエハ搬送用のホットメルト型接着剤として供した実施例を示す。

なお、以下で調製した接着剤の接着性能は下記の試験方法によって評価した。

接着力試験(2)

熱風炉中で120℃に加熱されている2枚のセラミック板6, 6' (20×30×5(m/m)) 各々の片面に、同一の固形接着剤7, 7' を4~5μmの厚みに塗布する。このセラミック板6, 6' の接着剤膜7, 7' の間にシリコンウエハ5 (10×10(m/m)) を第3図(a)に示すように挟み、熱風乾燥炉の120℃の温風中で10分間加熱した後、直ちに20grの天秤分銅を第3図(b)に示すようにセラミック板6の上に載せたままセラミック板が室温になるまで室温で放冷し、これを試験片とする。

この試験片に対して、第3図(c)の矢印で示す方向に荷重をかけることによって接着剤の25℃における圧縮剪断破壊応力及び所定温度における塑性流動の降伏値を測定した。また、この試験片

のセラミック板とシリコンウエハを手圧で容易に着脱できる接着剤の温度を測定した。

接着力試験(3)

2枚のセラミック板6, 6' (20×30×5(m/m)) 各々の片面に同一の溶液状接着剤7, 7' を20μmの厚みに塗布し、熱風乾燥炉の100℃の熱風中で10分間乾燥した後、室温で放冷する。

このセラミック板6, 6' の接着剤膜7, 7' の間にシリコンウエハ5 (10×10(m/m)) を第3図(a)に示すように挟み、熱風乾燥炉の120℃の熱風中で10分間加熱する。

その後直ちに20grの天秤分銅8を第3図(b)に示すようにセラミック板6の上に載せ、そのままセラミック板が室温になるまで室温で放冷し、これを試験片とする。

この試験片に対して第3図(c)の矢印で示す方向に荷重をかけることによって接着剤の25℃における圧縮剪断破壊応力及び所定温度における塑性流動の降伏値を測定する。また、この試験片のセラミック板とシリコンウエハとの着脱を手圧で

容易に行なえる接着剤の温度（着脱温度）を測定する。

接着力試験(4)

第3図(a)に示す状態の試験片を熱風乾燥炉の熱風中で加熱する代りに、東芝電子レンジER-225（高周波出力200W相当）中でマイクロ波を15秒間照射後、直ちに20grの天秤分銅を第3図(b)に示すようにセラミック板6の上に載せ、その分銅を2分後に除去し、これを試験片とする。この試験片について、接着力試験(3)と同様にして圧縮剪断破壊応力、所定温度における塑性流動の降伏値及び着脱温度を測定する。

実施例15

Luviskol VA64 10gr、日曹ポリエチレングリコール#2000 10gr、同#6000 3grを用い、均一になるように溶融混合して生成物を得た。この生成物は良好な水溶性を示した。この固形接着剤をS-1とする。

この接着剤の接着性能を接着力試験(2)で評価した。その結果を第3表に示す。

さらに、この溶液状の接着剤S-2の接着性能を接着力試験(3)及び(4)で評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤S-2はシリコンウエハから水で容易に洗い流すことができた。

実施例17

Luviskol VA64 10gr、日曹ポリエチレングリコール#1000 4grをメチルアルコール 42grに溶解し、溶液状の接着剤S-3とした。

この接着性能を接着力試験(4)で評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤S-3はシリコンウエハから水で容易に洗い流すことができた。

実施例18

Luviskol VA64 10gr、日曹ポリエチレングリコール#400 3grをメチルアルコール 39grに溶解し、溶液状の接着剤S-4とした。

この接着性能を接着力試験(3)で評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤S-4はシリコンウエハから水で容易に洗い流すことができた。

実施例16

実施例15で得た接着剤S-1 10grをメチルアルコール30grに溶解し、溶液状の接着剤S-2とした。

この溶液状の接着剤S-2をシリコンウエハ（10×10(m/m)）の片面に20μmの厚さに塗布し熱風乾燥炉の100℃の熱風中で10分間乾燥したのち、室温で放冷した。第4図(a)に示すように、このシリコンウエハ5の接着剤乾燥膜7を下にしてセラミック板6（20×30×5(m/m)）上に置き、東芝電子レンジER-225（高周波出力200W相当）中でマイクロ波を10秒間照射した。その後直ちに、第4図(b)に示すように、20grの天秤分銅8をシリコンウエハ5の上に載せ、2分後にその分銅8を除去した。その結果、シリコンウエハ5はしっかり密着しており、その端部に安全カミソリの刃を当てシリコンウエハ5をセラミック板6上より剥離したところ接着剤層7とセラミック板6又はシリコンウエハ5との間の界面破壊と接着剤層の凝集破壊が観察された。

参考例1

ジメチルアクリルアミド400gr及びエチルアクリレート100grを攪拌機、還流コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコ中で無水のエチルアルコール400gr中に室温で溶解した。次いで、フラスコ内を窒素ガスで浄化し内温をエチルアルコールの沸点にまで加熱する。次に、アゾビスイソプロピロニトリル0.5grを添加し、各1時間の間隔でこの添加を4回繰り返して重合反応を行なった。最後のアゾビスイソプロピロニトリル添加の1時間後にこの混合物を室温に冷却し、ジメチルアクリルアミドとエチルアクリレートのコポリマーのエチルアルコール溶液(A)を得た。

この溶液(A)にメチルアルコール1100grを加え、溶液状の接着剤Tとした（25%固形分）。

第3表に示すように、この接着剤Tは120℃でも軟化せず、120℃以下では接着剤としての使用に供し得なかった。但し、この接着剤Tは良好な水溶性を示した。

実施例19

上記の溶液(A)50grに日本曹達(株)製ポリエチレングリコール#2000の25%メチルアルコール溶液18grを加え混合溶解し、接着剤S-5を得た。

この接着剤S-5の接着性能を接着力試験(3)で評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤はシリコンウエハから水で容易に洗い流すことができた。

比較例2

半導体研摩加工工程におけるプレートとシリコンウエハとの罅止用接着剤として市販されている日化精工(株)製SKYWAX M-1(「接着剤U-2」と呼ぶ)の接着性能を、接着力試験(2)で評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤は非水溶性であった。

比較例3

上記SKYWAX 25grをトリクロロエタン75grに溶解し、溶液状の接着剤U-3とした。

この接着剤U-3の接着性能を接着力試験(3)にしたがって評価した。その結果を第3表に示す。尚、この接着剤は非水溶性であった。

第3表

実施例	接着剤		剪断破壊応力 (kg/cm ²)	塑性流動降伏値 (g/cm ²)				着脱温度 (℃)	使用した 接着力試験 番号
	種類	PEG比	25℃	56℃	60℃	70℃	80℃		
15	S-1	56%	37	500>	20>	10>	—	60	(2)
16	S-2	56%	38	500>	20>	10>	—	60	(3)
	S-2	56%	41	500>	20>	10>	—	60	(4)
17	S-3	29%	35	1000>	1000>	100>	—	100	(4)
18	S-4	23%	30	—	—	1000>	500>	120	(3)
19	S-5	26%	32	—	—	—	1000>	120	(3)
参-1	T	—	—	—	—	—	—	120℃で不可	—
比-2	U-2	—	28	50>	10>	5>	—	58	(2)
比-3	U-3	—	26	50>	10>	5>	—	58	(3)

註1) PEG比(%) = (ポリエチレングリコールの量) / ((ポリエチレングリコールの量) + (水溶性熱可塑性高分子化合物))

註2) * : 接着力試験(2) = (固形接着剤塗布→熱風乾燥→熱風加熱→室温冷却)
 接着力試験(3) = (溶液状接着剤塗布→熱風乾燥→熱風加熱→室温冷却)
 接着力試験(4) = (溶液状接着剤塗布→熱風乾燥→マイクロ波加熱→室温冷却)

註3) 着脱温度は、試験片のセラミック板とシリコンウエハ(第3図参照)との着脱を手圧で容易に行なえる接着剤の温度を測定した。

以上から、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、良好な熱可塑性と水溶性を示し、かかる物性故に各種の広範な用途に適用できることがわかる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物はガラス、金属、プラスチック等の各種の素材に対して良好な接着力を有し、特に、従来のコンタクトレンズ切削研磨工程で使用されている繋止剤の接着力は10kg以下であると考えられるのに対し、それ以上の水準にあり、十分実用に耐え得るものであることがわかる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は従来使用されていた半導体ウエハの研磨切削工程で使用されていた繋止剤よりも優れた接着力を示している。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は水溶性であるため、コンタクトレンズの切削研磨工程後はレンズ表面を損傷すること無く水で容易に洗い流すことができる。したがって、コンタクトレンズ切削研磨加工に使用されるホットメルト接着剤の原料として好適であり、しかも、その軟化流動温度を低温に設計することができるため、耐熱性が

劣るために在来の接着剤が適用できなかった光学的、生理的により高性能のプラスチック製コンタクトレンズ材料にも適用することができる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物はアルコール可溶性であるため、ホットメルト型接着剤の他、アルコール等に溶かした溶液状の接着剤として使用することもでき、他の有害な溶媒の使用は不要である。

さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物は誘電加熱され易いため、半導体ウエハ、貴金属等の被接着物の接着も誘電加熱を利用して容易に行なうことができる。

さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、水に容易に溶解分散する。したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、目的により水に溶かすことのあるその他各種製品の原料として使用できる。

尚、本発明の熱可塑性樹脂組成物は各種の用途目的に対して適用できることは明らかであり、個々の用途目的に適する性質を持った組成物の製造は互に作用する多くの因子に関係するものであり、

全ての用途目的に適用できる製造方法の規定を設けることは不可能である。しかし、当業者であれば、本明細書の開示内容を参考にして、個々の用途目的に応じた組成物を製造しその効果を試験、確認することは容易であるから、そのような組成物は全て本発明に包含されると解釈しなければならない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本実施例及び比較例で使用した接着力試験(1)用試験片を説明する概略斜視図であり、第2図(a)及び(b)は、本実施例及び比較例で行なった接着力試験(1)を説明する概略の側断面図及び平面図であり、第3図(a)、(b)及び(c)は本実施例及び比較例で行なった接着力試験(2)～(4)を説明する概略の側断面図であり、第4図(a)及び(b)は実施例16で用いた剥離試験を説明する概略の側断面図である。

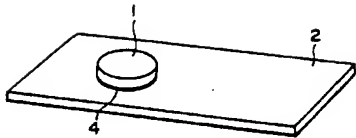
尚、図面中、

1…ボタン、2…板材、3…開口板材、4…接着剤、5…シリコンウエハ、6、6'…セラミック

板、7、7'…接着剤、8…分銅である。

代理人 三宅 正夫 (他1名)

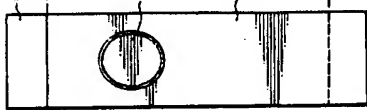
第1図



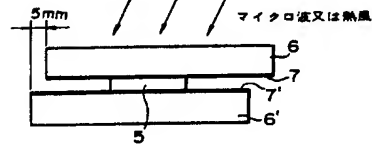
第2図
(a)



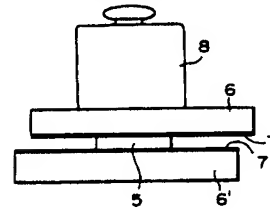
(b)



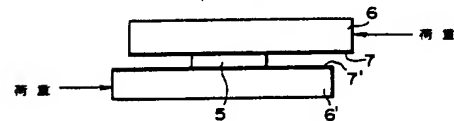
第3図(a)



第3図(b)



第3図(c)



手続補正書 (自発)

平成2年7月25日

特許庁長官殿

- 1 事件の表示
平成2年特許願第69569号
- 2 発明の名称
熱可塑性樹脂組成物
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
氏名 末次雅夫
- 4 代理人 平100
住所 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号
有楽町電気ビル506号室電話(212)7830 番
氏名 (5930)弁理士 三宅正夫(他1名)
- 5 補正命令の日付 自発
- 6 補正により増加する発明の数 0
- 7 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- 8 補正の内容

特許庁
2.7.25

(1) 明細書第8頁下から2行目の「膨張剤」を「膨潤剤」に訂正する。

(2) 同第10頁第14行～第11頁第13行の「このような単量体——モノマーが挙げられる。」を下記に訂正する。

「このような単量体としては、ラクタム構造を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマー及び第3アミノ基又は第4アンモニウム基を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。

ラクタム構造を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマーとしては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロキシアルキル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等を挙げる事ができる。

第3アミノ基又は第4アンモニウム基を有するビニル系又は(メタ)アクリル系モノマーとしては、アクリルアミドから誘導されるモノマー、例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド等のN,N-ジアルキ

ル(メタ)アクリルアミドの他、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド及びその塩が挙げられ、さらには、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリル酸エステル及びその塩、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等を挙げる事ができる。」

(3) 同第18頁下から5行目の「溶解」を「溶融」に訂正する。

(4) 同第18頁下から4～3行目の「溶解法」を「溶融法」に訂正する。

(5) 同第21頁第1行の「誘動加熱」を「誘電加熱」に訂正する。

(6) 同第26頁下から2行目の「溶解時」を「融解時」に訂正する。

(7) 同第33頁下から2行目の「接着材」を「接着剤」に訂正する。

(8) 同第37頁の第3表を別紙のとおり訂正する。

第3表

実施例	接着剤		剪断破壊応力 (kg/cm ²)	塑性流動降伏値 (g/cm ²)				着脱温度 (℃)	使用した 接着剤試験 番号*
	種類	PEG比		25℃	56℃	60℃	70℃		
15	S-1	56%	37	500>	20>	10>	—	60	(2)
16	S-2	56%	38	500>	20>	10>	—	60	(3)
	S-2	56%	41	500>	20>	10>	—	60	(4)
17	S-3	29%	35	1000>	1000>	100>	—	100	(4)
18	S-4	23%	30	—	—	1000>	500>	120	(3)
19	S-5	26%	32	—	—	—	1000>	120	(3)
参-1	T	—	—	—	—	—	—	120℃で不可	—
比-2	U-2	—	28	50>	10>	5>	—	58	(2)
比-3	U-3	—	26	50>	10>	5>	—	58	(3)

註1) PEG比(%) = ((ポリエチレングリコールの量) / ((ポリエチレングリコールの量) + (水溶性熱可塑性高分子化合物))) × 100

註2) *: 接着剤試験(2) = (固形接着剤塗布→熱風乾燥→熱風加熱→室温冷却)

接着剤試験(3) = (溶液状接着剤塗布→熱風乾燥→熱風加熱→室温冷却)

接着剤試験(4) = (溶液状接着剤塗布→熱風乾燥→マイクロ波加熱→室温冷却)

註3) 着脱温度は、試験片のセラミック板とシリコンウエハ(第3図参照)との着脱を手圧で容易に行なえる接着剤の温度を測定した。